

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 56155526  
PUBLICATION DATE : 01-12-81

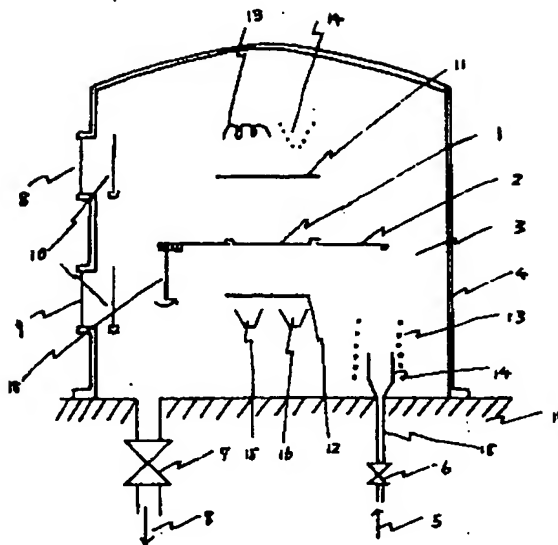
APPLICATION DATE : 06-05-80  
APPLICATION NUMBER : 55059636

APPLICANT : YAMAZAKI SHUNPEI;

INVENTOR : YAMAZAKI SHUNPEI;

INT.CL. : H01L 21/205 H01L 31/00

TITLE : METHOD OF FORMING FILM



ABSTRACT : PURPOSE: To form the pure film keeping the interface from being contaminated by a method wherein a substrate is cover-attached with metal or semiconductor continuously after being treated in the reducible atmosphere containing hydrogen which has been made plasma and purified.

*induction  
plasma*

*H<sub>2</sub> + (inactive  
gas)*

CONSTITUTION: The semiconductor 1, formed with, for example, an insulating film on the surface is mounted on a specimen bed 2 in a bell jar 4 which is arranged inside with the rotating specimen bed 2 and two evaporation sources 13~16 each provided above and below the bed 2, a gas introducing unit and an induction energy generating source are provided, and is connected to an exhaust system. After the exhaustion ( $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$ mmHg) of the bell jar 4, a mixed gas of hydrogen and inactive gas is introduced to raise the internal pressure and plasma is generated to be applied treatments for 5~60min. Then, the bell jar 4 is exhausted again and evaporated with the metal or the semiconductor (from both sides if necessary) so as to be made an electrode in, for example, MIS structure. The substrate surface can thus be purified before the evaporation, thereby the pure metallic film with a, for example, work function near a theoretical value enables to be formed.

COPYRIGHT: (C)1981,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY  
BEST AVAILABLE COPY

# BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭56—155526

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 21/205  
31/00

識別記号  
庁内整理番号  
7739—5F  
6824—5F

⑰ 公開 昭和56年(1981)12月1日

発明の数 2  
審査請求 有

(全 5 頁)

## ⑭ 被膜形成方法

東京都世田谷区北烏山7丁目21  
番21号

⑱ 特 願 昭55—59636

⑲ 出 願 人 山崎舜平

⑳ 出 願 昭55(1980)5月6日

東京都世田谷区北烏山7丁目21  
番21号

㉑ 発 明 者 山崎舜平

明 細 書

### 1. 発明の名称

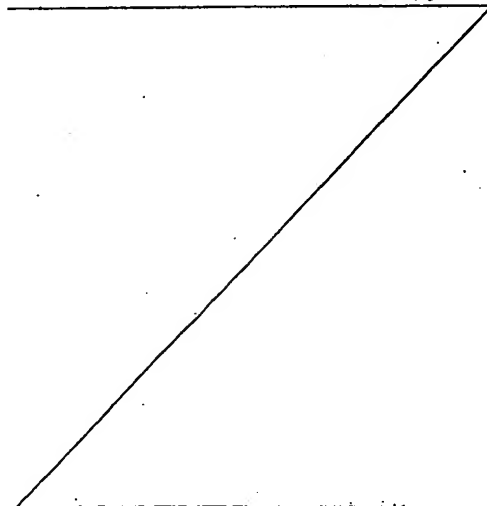
被膜形成方法

### 2. 特許請求の範囲

1. プラズマ化された水素を有する還元雰囲気中に基板表面を放置する工程と、前記表面上に金属または半導体を被着する工程とを有することを特徴とした被膜形成方法。
2. 特許請求の範囲第1項において、プラズマ化された水素にヘリウムまたはアルゴンの如き不活性ガスが混合されたことを特徴とする被膜形成方法。
3. 半導体上に電流を流しうる絶縁または半絶縁膜が形成された基板の前記膜表面をプラズマ化された水素を有する雰囲気中に放置した後前記表面上に電極用材料である金属または半導体を被着せしめることを特徴とする被膜形成方法。
4. 特許請求の範囲第3項において半導体の表面および裏面に形成された絶縁または半絶縁膜が形成された基板の前記表面および裏面をともにプラズマ化された水

素を有する雰囲気中に放置した後前記表面上および前記裏面上の膜上に互いに逆極性になる第1および第2の電極用材料である金属または半導体を被着せしめることを特徴とする被膜形成方法。

以下省略



特開昭56-155526(3)

ルカリ土類(Ⅱ族)またはバリウム等のアルカリ金族(Ⅰ族)であり、さらにその上面を第2の蒸着源よりアルミニウム、チタン、タンタル等の蒸着を行なうことによりこの蒸着された基板を空气中にさらした面が酸化されそのための劣化がおきることがなく高い信頼性を得ることができた。

この実施例において蒸着源は一般に使用されているMg, Al, Ti, Ta, Cr, Ni, Au, Pt, Mo, W, 等に必ずしも限定されるものではない。また半導体もSi, Geのみではなく、これらに<sup>有機物</sup>またはP型の不純物を混入させて蒸着させてもよい。

さらに本発明は真空蒸着のみではなくクラスター蒸着、電子ビーム蒸着等化学反応を主体とするものではない。物理的な気化現象を利用したすべてに対して適用できることはいうまでもない。

## 実施例2

この発明は実施例1をさらに発展させたMIS型光電変換装置を作製する例を示している。

すなわち第2図(A)において基板(1)は半導体特に結晶半導

化物、汚物を除去した方がよかつた。

さらにこの後バルブ(7)を全開し、バルブ(6)を閉とし真空系(7)を真空引をして $10^{-1} \sim 10^{-6}$  torrにした。この後例えば下側蒸着源(4)を加熱しその面の汚物を十分に除去した後シャッター(5)を半開にしてまずより第1の金属または半導体を基板(1)の下表面に蒸着被膜化をさせた。さらにシャッター(5)を逆方向に開き源(4)より第2の金属または半導体を基板の下表面の第1の被膜の下面に密着して被着させて、かくして基板の一表面(ここでは下表面)に第1の金属または半導体とさらにそれに重ねて第2の金属または半導体を被着させた。

この金属または半導体は真空圧が $10^{-1} \sim 10^{-6}$  torr(蒸着時は $10^{-1} \sim 10^{-6}$  torr)であつて<sup>成膜</sup>きわめて<sup>均一</sup>でよい。純粋金属も蒸着できた。さらに基板表面が<sup>クリーニング</sup>されているためか、物性化学的に<sup>活性化</sup>状態にあるため蒸着の際の核またはクラスターがその粒径が小さく<sup>無限</sup>にでき結果として形成された被膜が結晶性でなく無定形または半無定形(セミアモルファス)に保つことができた。

また蒸着源に關し第1の蒸着源をマグネシウム等のア

ルカリ土類であり、その上面には電流を流しうる絶縁または半絶縁膜が形成されているものを本実施例においては基板とした。

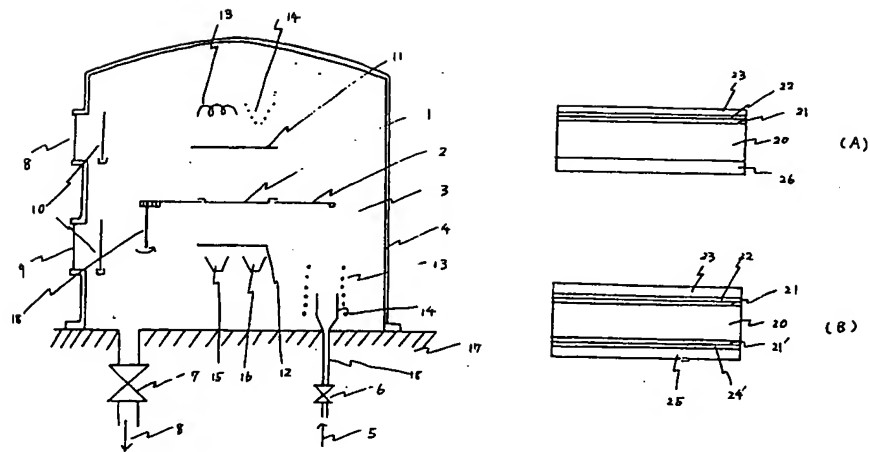
絶縁または半絶縁膜はトンネル電流またはフロア<sup>フロー</sup>ド<sup>ド</sup>イム電流を流すものでその厚さは $2 \sim 1000$  Åの膜厚特に $10 \sim 200$  Åの膜厚の酸化珪素を用いた。酸化珪素は $\text{Si}_3\text{N}_4$ で示される絶縁膜と $\text{Si}_3\text{N}_{4-x}$  ( $0 < x < 4$ )で示される半絶縁膜とが知られている。本発明にはける特徴はこの被膜が酸化珪素等酸化物よりなるときにその上面の金属または半導体と反応をして劣化特性が発生してしまうことを防ぐため非酸化珪素を用いたことにある。この酸化珪素はアンモニアをプラズマ化して半導体とを酸化する方法を用いても、アンモニアとシランとのプラズマCVD反応を用いた例であつてもよい。かかるきわめてうすい酸化珪素膜を表面に有する基板を第1図の基板(1)として下向けに配置した。さらにこの後この酸化珪素膜の表面をプラズマ水素によりクリーニングした後この上面に仕掛け数が $4 \times 10^6$ の金属例えば周期律表第1族または第2族の金属を<sup>実施例1に従つて</sup>蒸着した。

実用的にはMgを $500 \sim 5000$  Åの厚さに形成した。さらにその後この上面にAlまたはTiを第2の蒸着源より $0.5 \sim 2 \mu$ の厚さに蒸着して第2の被膜を形成した。

かくしてMIS型光電変換装置を作るが同時に半導体に対して第2の電極を下面にオーミック接触をさせるためとしてAlを $1 \sim 2 \mu$ の厚さに形成した。これは第1図の被膜形成装置における第4の蒸着源より実施した。

かくしてMIS型光電変換装置を作ることができる。しかしこのままでは光の照射面がないため光を第2図(A)の上面より照射するために被膜(2)をくし型にエッチングし、さらにその上面に反射防止膜を酸化珪素を約 $6000$  Åの厚さに形成した。かくしてこのMIS型光電変換装置は基板をP型( $3 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$ )の(100)面を有する珪素半導体を用いた時開放電圧を $0.6$  Vを得ることができた。もちろんこの半導体の上表面または下表面をV型の凹凸を有する異方性エッチングを行ない<sup>外領域まで</sup>感光領域を広げさらに光の反射防止を半導体内でのランダム反射による光電変換効率の向上をはかつてもよい。かくするとその

特開昭56-155526(5)



第1図

第2図

BEST AVAILABLE COPY